

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-255620

(P2001-255620A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4	G 0 3 C 1/498	5 0 4
	5 0 2		5 0 2
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-68546 (P2000-68546)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 羽生 武

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 宇佐川 泰

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

F ターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00

BA14 BA15 BB00 BB16 BB27

BB28 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 プリントアウトを改良した熱現像感光材料

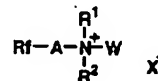
(57) 【要約】

【課題】 高湿度下の保存安定性がよく、更に現像後のプリントアウトが極めて少なく、更には傷に強い膜面を有する熱現像感光材料を提供すること。

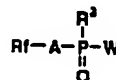
【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩及びこの有機銀塩の還元剤を含有する層を有する熱現像感光材料において、一般式 (1) または一般式 (2) で示される、耐拡散性基または吸着性基を有するポリハロメタン化合物を少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

一般式(1)



一般式(2)



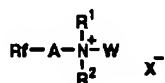
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は脂肪族基を、R<sup>3</sup>は-CN、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>Br、-CHBr<sub>2</sub>、-CBr<sub>3</sub>のそれぞれの基を、Wはポリハロメタン基を、Xはアニオン基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

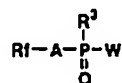
【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩及びこの有機銀塩の還元剤を含有する層を有する熱現像感光材料において、一般式(1)または一般式(2)で示される、耐拡散性基または吸着性基を有するポリハロメタン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

## 一般式(1)



## 一般式(2)

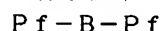


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は脂肪族基を、 $\text{R}^3$ は $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CHBr}_2$ 、 $-\text{CBr}_3$ のそれぞれの基を、 $\text{W}$ はポリハロメタン基を、 $\text{X}$ はアニオン基を表す。 $\text{A}$ は2価の連結基を表し、 $\text{Rf}$ は $\text{A}$ と結合して吸着性基または耐拡散性基を形成する基を表す。)

【請求項2】 ポリハロメタン化合物の耐拡散性基の少なくとも1つがフッ素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 ポリハロメタン化合物をワックス、無機酸化物微粒子、一般式(3)で示されるフッ素化合物またはラテックスを含む層中に存在させることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

## 一般式(3)



(式中、 $\text{Pf}$ はフッ素原子を有する脂肪族基を表し、 $\text{B}$ は2価の連結基を表す。)

【請求項4】 ポリハロメタン化合物をセルロース誘導体またはポリビニルアルコール誘導体を含む層中に溶媒塗布により存在させることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料に関するもので、詳しくは、溶剤塗布又は水系塗布で製造しても高感度で、カブリが少なく、保存安定性に優れ、且つ現像後のプリントアウト性能に優れた熱現像感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、医療や印刷の分野で、環境保護や作業性の面から感光材料の湿式処理に伴う廃液のでない熱現像感光材料が強く望まれている。この技術として、例えば米国特許第3,152,904号、同3,48

7,075号及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載の方法がよく知られている。これらの感光材料は通常、80℃以上の温度で現像が行われるので、熱現像感光材料と呼ばれている。

【0003】従来からこのタイプの熱現像感光材料の多くは溶剤塗布で製造されてきた。その理由は、水系の塗布により現像剤と有機銀塩を混合して塗布した感光層は、水を媒介にして酸化還元反応が徐々に進んでしまい、カブリ性能やプリントアウト性能が劣化してしまうためである。

【0004】その為に熱でカブリ性能やプリントアウトが劣化することを抑制する化合物が探索されてきた。特にプリントアウトを改良する化合物として、ポリハロメタン化合物は特に効果のあるものとして注目され、例えば米国特許第3,874,946号、同4,452,885号、同4,546,075号、同4,756,999号、同5,340,712号、特開昭54-165号、同50-137126号、特開平7-2781号、同9-265150号、欧州特許第622,666号等で開示されている。

【0005】しかしながら、これらポリハロメタン化合物を使用してもプリントアウトに関する性能は充分でない。強制生保存性試験を行うと画像濃度が低下し、色調が劣化する。特に湿度のある状態ではこの傾向が強い。また熱処理後の保存性も悪く、画像濃度が低下する、色調が劣化するなどの欠点を有していた。また、プリントアウト防止剤を添加すると膜強度が劣化したり、導電性が劣化するという問題も有していた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い画像濃度が得られ、好ましいコントラストを有する高画質の画像を得ることにあり、しかも高温下での保存安定性がよく、更に現像後のプリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料を提供することである。又、別の目的は、傷に強い膜面を有する熱現像感光材料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0008】1) 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩及びこの有機銀塩の還元剤を含有する層を有する熱現像感光材料において、前記一般式(1)または一般式(2)で示される、耐拡散性基または吸着性基を有するポリハロメタン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0009】2) ポリハロメタン化合物の耐拡散性基の

少なくとも1つがフッ素原子を含むことを特徴とする前記1)に記載の熱現像感光材料。

【0010】3) ポリハロメタン化合物をワックス、無機酸化物微粒子、前記一般式(3)で示されるフッ素化合物またはラテックスを含む層中に存在させることを特徴とする前記1)に記載の熱現像感光材料。

【0011】4) ポリハロメタン化合物をセルロース誘導体またはポリビニルアルコール誘導体を含む層中に溶媒塗布により存在させることを特徴とする前記1)に記載の熱現像感光材料。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。熱現像感光材料はハロゲン化銀粒子を含む感光層中に、有機銀塩、還元剤、プリントアウト防止剤等が含まれている。プリントアウト防止剤は、熱現像感光材料が露光され熱現像された後には、明室中に放置されたり、或いはライトテーブル上やシャーカステン上にセットされて光によるカブリが増大するのを抑制するために、感光層や感光層に隣接する層に添加されている。しかし、過度に活性なプリントアウト防止剤を使用すると、感度の低下、最高濃度(Dmax)の低下またはコントラストの低下を引き起こす。これは、プリントアウト防止剤中のハロゲン原子の酸化力によりハロゲン化銀粒子中の潜像が漂白され、現像されにくくなることや、更に酸化力が強くなると現像剤を酸化して現像を抑制することが考えられる。湿度が高いとプリントアウト防止剤から発生する活性ラジカルは、水分に捕捉され失活するのでカブリ易くなり、感度の低下やコントラストの低下を引き起こし、最高濃度は低くなる。

【0013】本発明者らは、熱現像感光材料の保存中に、拡散性が低く、実質的に作用をもたず、熱現像後にライトテーブルやシャーカステンの光やルームライトの光による感度低下やコントラスト低下を抑制でき、熱現像後のプリントアウト防止性能を高めることができる化合物を見出した。また、この化合物は感光層や感光層に隣接する層に添加しても膜を弱くしたり、導電性を損なうものではなく、膜を強化する素材や導電性を向上させる素材を併用することにより更に膜を強化できることや導電性を向上させることを見いだした。

【0014】本発明に使用するプリントアウト防止剤化合物として、前記一般式(1)または一般式(2)で示すポリハロゲン化合物を挙げることができる。

【0015】一般式(1)または一般式(2)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は炭素数1~50の脂肪族基を表し、電子吸引性の置換基または電子供与性の置換基いずれをも有することができる。これらの置換基の例としては、それぞれ置換されてもよい炭素数1~25アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等)、

シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セリナゾリル基、スリホラニル基、ビペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキサモイル基等から選択することができる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。

【0016】Wはポリハロメタン基でハロゲンとしては、塩素、溴素、臭素、フッ素から選択することができ

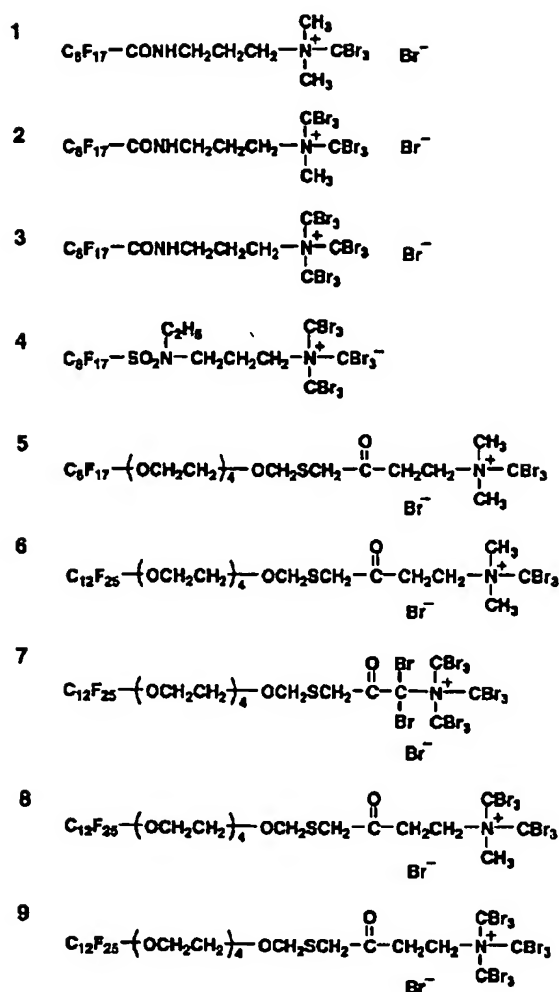
るが、臭素原子で置換されたトリブロメタン基が最も好ましい。Xで表されるアニオン基としては、ハロゲンアニオン基が好ましく、中でもブロムアニオン基がより好ましい。

【0017】Rf基は2価の連結基と結合して炭素数6～50の耐拡散性基または窒素または硫黄原子を少なくとも1つを含む吸着性基を含んでもよい脂肪族基を表す。耐拡散性基の好ましい基は、直鎖または分岐の置換基を有してもよい脂肪族基で特にフッ素原子を含むことが望ましい。吸着性基としては窒素原子を含む1級～3級のアミノ基やイミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、テトラゾール基等が好ましい。

【0018】Aは2価の連結基を表し、例えば $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $=\text{CF}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、ポリオキシアルキレン基、チオ尿素基、ポリメチレン基、またはこれらの基の組み合わせたもの等を表す。このような化合物の具体的な例を以下に示すが、これにより本発明は限定されるものではない。

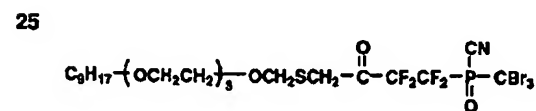
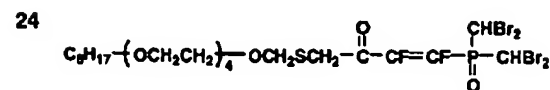
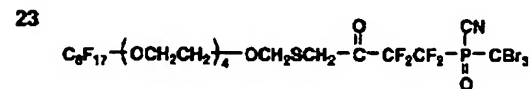
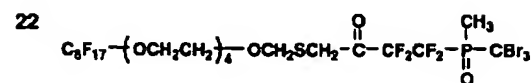
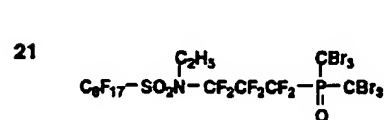
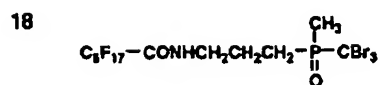
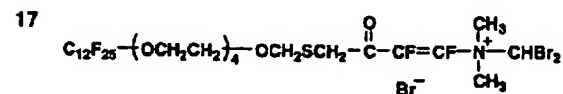
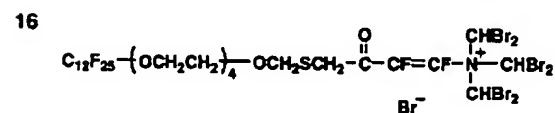
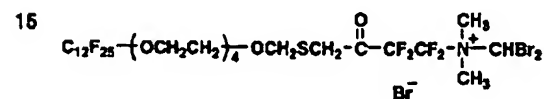
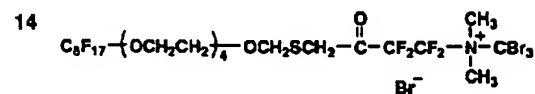
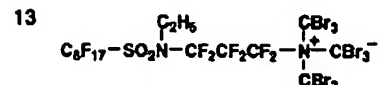
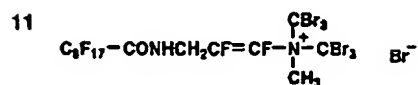
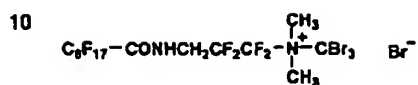
【0019】

【化2】



【0020】

【化3】

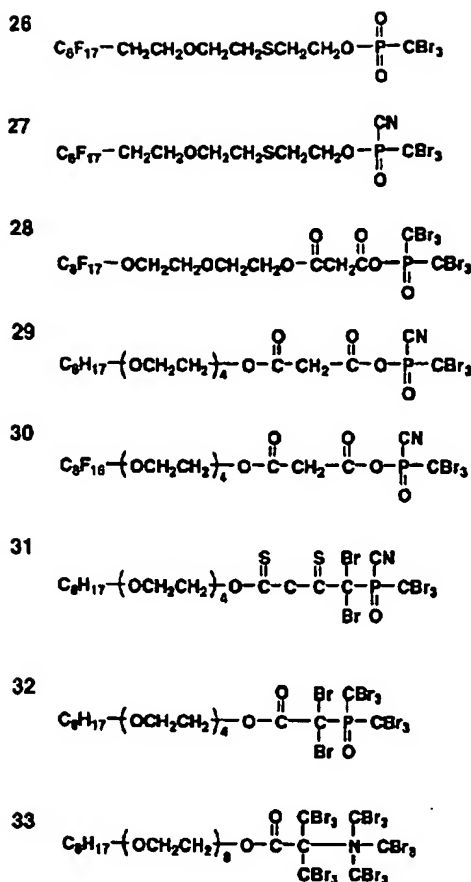


[0021]

[化4]

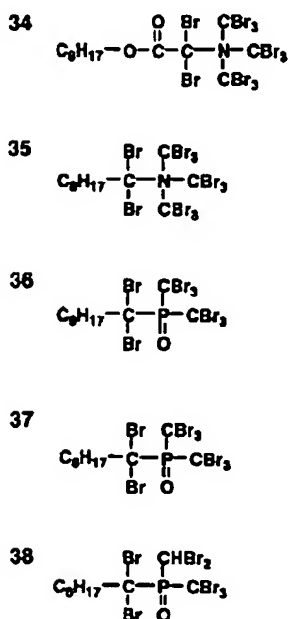
[0022]

[化5]



【0023】

【化6】



【0024】本発明で用いられる上記一般式(1)、一般式(2)で表される化合物は、ポリハロメタン基を有する残基と脂肪族基とのエステル結合、ウレタン結合、アミド結合、エーテル結合および炭酸基結合等を導入す

ることで合成できる。ポリハロメタン基を合成する方法は特開平6-340611号等に記載された、または引用された文献や特許記載の方法により、アルキル基をハロゲン化剤でポリハロメタン化させる方法を用いて製造することができる。耐拡散性基と結合したポリハロメタン化合物とを結合させることにより合成することができる。吸着性基はハロゲン化銀に吸着する基を意味し、単分子吸着の場合、ハロゲン化銀粒子の表面積の1~100%の任意の値で吸着できる基を表し、通常は2~60%程吸着できる基が好ましい。多分子吸着の場合には、吸着面積を小さくしても多くの分子を吸着することができる。吸着量はハロゲン化銀粒子を含む液中に被検化合物を添加し、一定の銀イオン濃度に調整し(pAg5~8)、一定の吸着温度5~30℃と一定の時間(1~10時間)を与えた後に、吸着せず溶液中(水または有機溶媒液中)に存在する量を測定することにより実際に吸着した量を算出することができる。吸着性の判断として、例えばpAg6、25℃、3時間かけて本発明の化合物をハロゲン化銀に吸着させて吸着量を求めて判断することができる。

【0025】本発明の化合物を添加する方法は、公知の添加法に従って添加することができる。即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加することができる。又、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザー分散により、1μm以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

【0026】本発明に使用するポリハロメタン化合物は、本発明に使用するハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤等の添加剤が存在する層に添加するのが好ましいが、これら添加剤を含む層の隣接層に添加することもできるし、中間層を介して添加することもできる。

【0027】本発明のポリハロメタン化合物は添加する水や溶媒に溶かさず、水中に或いは有機溶媒中に微粒子分散してもよい。微粒子分散するには、本発明の化合物をガラスビーズやジルコニア微粒子メディアを使用するサンドミル分散、細管から溶液を高速に噴出させて硬い板上で砕いたり、2方向からの細管の液体を衝突させて分散させる方法等いずれでもよい。微粒子分散は、水溶液中に平均粒子径1nm以上、10μm以下の大きさが好ましく、粒子分布が狭いことが好ましい。水溶液中に分散するには、攪拌により泡が発生しにくいものがよい。

【0028】本発明のポリハロメタン化合物は、感光層や感光層に隣接する層に添加することが好ましいが、中間層や下引き層中に添加することもできる。本発明の化

合物の添加量は、好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルである。銀のない感光層以外に添加する場合も、単位面積に換算して添加量を定めることができる。添加量が多いと感度低下、コントラスト低下、最高濃度低下等を引き起こし、添加量が不足すると本発明の効果をj得ることが難しくなる。

【0029】本発明に使用するワックスは、合成や天然のものを広く使用することができる。特にブラジル産のパーム樹の葉からとれるカルナバワックスはその代表である。主成分のエステルの含量が多い程良く、84～85%が標準であるが、純度80%以上、100%以下のものを使用するのがよい。添加量や添加方法は、ポリハロゲン化合物に準じることができる。添加量が多すぎるとカブリの増大やコントラストの低下を引き起こす。

【0030】本発明に使用する無機酸化物微粒子は可視透明性が高く、導電性が高いものが好ましい。好ましい

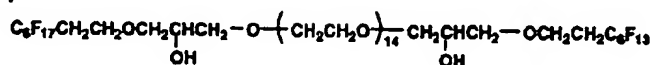
具体例は酸化錫、酸化亜鉛である。これらの微粒子中には、インジウム、白金、パラジウム、アンチモン、燐等を0.01～30000ppmまでドーブされてもよい。ドーブ量が少ないと導電性が得にくくドーブ量が多いと可視透明性が得にくい。平均粒子径は1nm以上、10μm以下が好ましい。添加量は0.01mg/m<sup>2</sup>～10g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.1～800mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0031】本発明に使用する前記一般式(3)において、Pfはフッ素原子を有する脂肪族基であり、一般式(1)または一般式(2)で示したRfと同様な基を適用することができる。またBは2価の連結基を示し、一般式(1)および一般式(2)で示されるAと同様な基を示す。好ましい具体例を下記に示す。

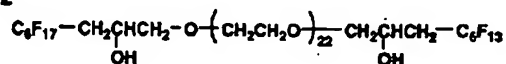
【0032】

【化7】

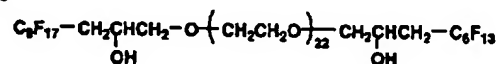
3-1



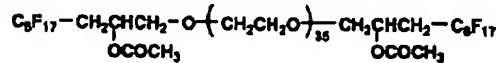
3-2



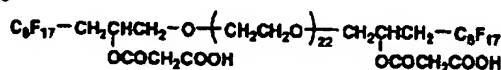
3-3



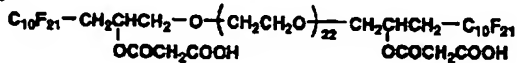
3-4



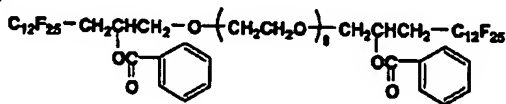
3-5



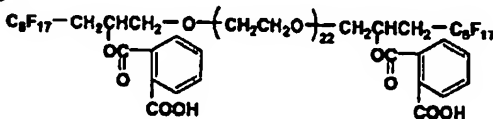
3-6



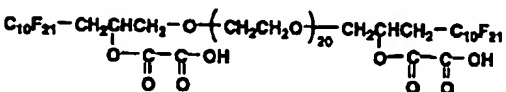
3-7



3-8

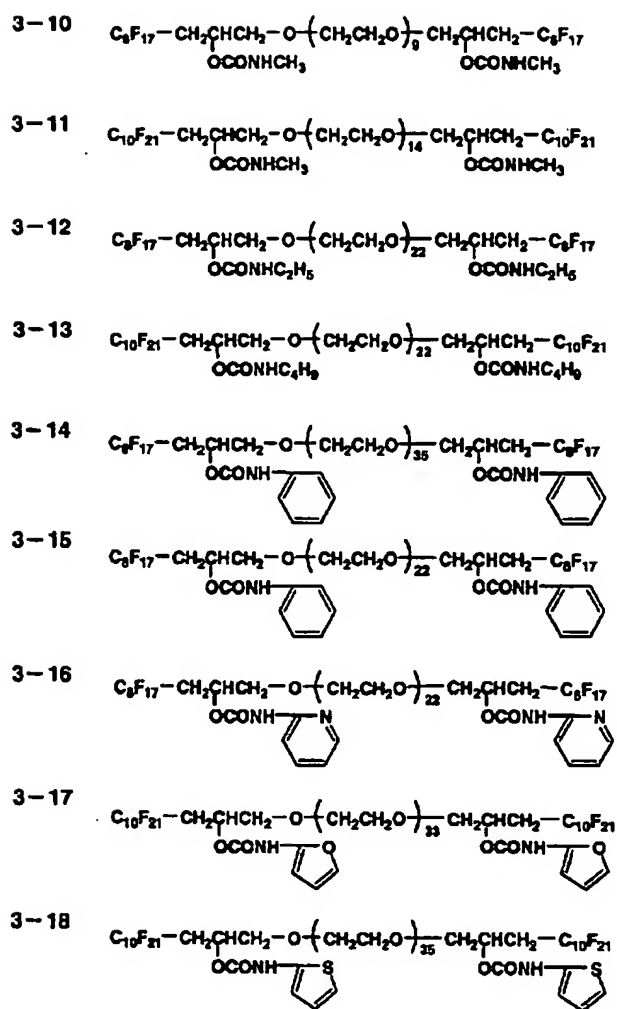


3-9



【0033】

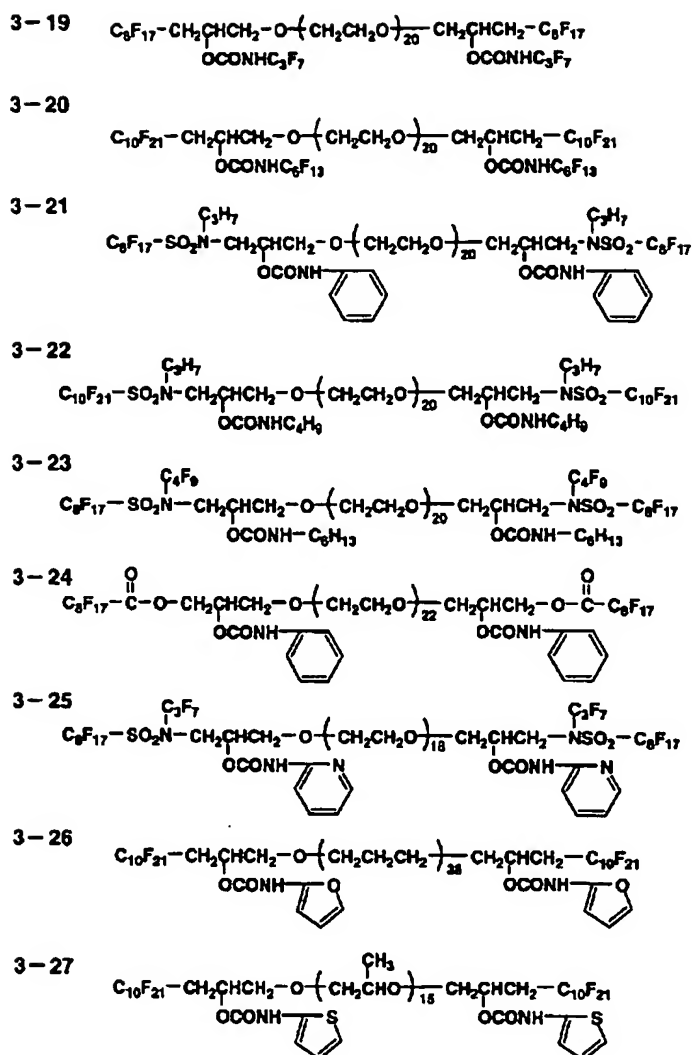
【化8】



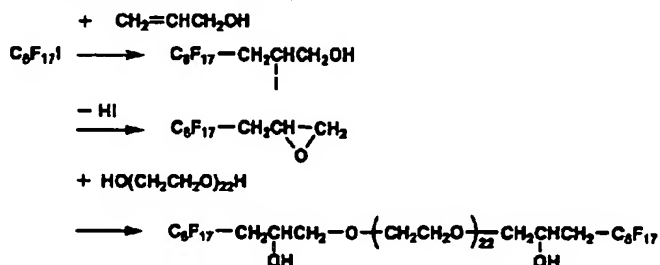
【0034】

【化9】





【0035】本発明に使用する一般式(3)で示す化合物は、特公昭54-11284号、同59-22712号、同60-54292号等を参考にして合成することができる。例示化合物5-3の合成方法のスキームを下



【0037】本発明の一般式(3)で示す化合物を添加する方法は、公知の添加法に従って添加することができる。即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加することができる。又、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザー分散に

記に示す。

【0036】

【化10】

より、1 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

【0038】一般式(3)で示す化合物の添加量は0.01 $\text{mg}/\text{m}^2$ ~10 $\text{g}/\text{m}^2$ でより好ましくは0.1 $\text{mg}/\text{m}^2$ ~5 $\text{g}/\text{m}^2$ であり、最も好ましい量は1 $\text{mg}/$

$\text{m}^2 \sim 2 \text{ g} / \text{m}^2$ である。過度の添加量では感度の低下や軟調、最高濃度の低下、帯電性の劣化、膜の脆弱化等の悪影響となるので好ましくない。

【0039】本発明の熱現像感光材料のバインダーとしては、様々なものが使用でき、例えばヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシアセチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉及びその誘導体、ポリビニルアルコール、アセチル化ポリビニルアルコール、ブチラール化ポリビニルアルコール、アセチル化およびブチラール化ポリビニルアルコール等の複合したポリビニルアルコールの誘導体等が挙げられる。特にポリビニルアルコールの水酸基のブチラール化を50～99%、アセチル化を0.1～30%したブチラール化およびアセチル化ポリビニルアルコールは、溶媒塗布系で使用するのに好ましい。

【0040】又、水系塗布を行う場合、好ましいポリマーとしては水溶解性ポリマーまたは水分散性疎水性ポリマー（ラテックス）を使用することができる。例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体等である。これらは、水性の塗布液を構成するが、塗布後乾燥し、塗膜を形成する段階で均一なポリマー膜を形成するものである。これらを使用する場合には、有機減塩、ハロゲン化銀、還元剤等を水性の分散液としてこれらのラテックスと混合し、均一な分散液とした後、塗布することで熱現像感光層を形成する。乾燥により、ラテックスは粒子

が融合し均一な膜を形成する。

【0041】好ましいポリマーの組成について、更にガラス転位点が $-20^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ までが好ましく、特に $-5^{\circ}\text{C}$ から $60^{\circ}\text{C}$ までが好ましい。ガラス転位点が高いと熱現像する温度が高くなり、低いとカブリやすくなり、感度の低下や軟調になるからである。水分散ポリマーは、平均粒子径が1 nmから数 $\mu\text{m}$ の範囲の微粒子にして分散されたものが好ましい。水分散疎水性ポリマーはラテックスとよばれ、水系塗布のバインダーとして広く使用されている中で耐水性を向上させるというラテックスが好ましい。バインダーとして耐水性を得る目的のラテックスの使用量は、塗布性を勘案して決められる耐湿性の観点から多いほど好ましい。全バインダー質量に対して50%以上、100%以下、より好ましくは80%以上、100%以下である。

【0042】好ましいポリマーとして水分散ラテックスの具体例を示すが、ここでスチレンをSt、ブタジエンをBu、メチルアクリレートをMA、エチルアクリレートをEA、メチルアクリレートをMMA、イソノニルアクリレートをINA、シクロヘキシルメタクリレートをCA、ヒドロキシエチルアクリレートをHEA、ヒドロキシエチルメタクリレートをHEMA、アクリル酸をAA、メタクリル酸をMAA、イタコン酸をIA、アクリルアミドをAAm、スチレンスルホン酸をSt-S、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸アミドをAMPS、イソプレンスルホン酸をIP-S、2-プロペニル-4-ノニルフェノキシエチレンオキシド（ $n=10$ ）スルホン酸エステルをPF-Sと略す。

【0043】

【表1】

ラテックス 番号	成分 1		成分 2		成分 3		成分 4		成分 5	
	略号	含有率	略号	含有率	略号	含有率	成分 4	含有率	成分 5	含有率
L1	St	70	Bu	30	無し	0	無し	0	無し	0
L2	St	50	Bu	47	AA	3	無し	0	無し	0
L3	St	40	Bu	58	MAA	2	無し	0	無し	0
L4	St	30	Bu	69	IA	1	無し	0	無し	0
L5	St	60	MMA	20	EA	19	AA	1	無し	0
L6	St	60	MMA	15	EA	24	AA	1	無し	0
L7	St	60	MMA	30	EA	8	AA	1	無し	0
L8	St	60	MMA	20	MA	19	AA	1	無し	0
L9	MMA	65	INA	34	AMPS	1	無し	0	無し	0
L10	MMA	65	INA	34	IP-S	1	無し	0	無し	0
L11	MMA	65	INA	34	PF-S	1	無し	0	無し	0
L12	MMA	65	INA	20	EA	15	無し	0	無し	0
L13	MMA	60	INA	20	Bu	19.5	AA	0.5	無し	0
L14	MMA	60	INA	20	Bu	19.5	MAA	0.5	無し	1
L15	MMA	60	CA	20	Bu	18.5	IA	0.5	St-S	0
L16	MMA	65	CA	20	Bu	12	HEA	2	AA	1
L17	MMA	65	CA	20	Bu	11	HEA	2	AMPS	2
L18	MMA	65	CA	20	Bu	10	HEMA	2	MAA	3
L19	MMA	65	CA	20	Bu	12	AA	2	IP-S	1
L20	MMA	65	CA	20	Bu	12	AA	2	PF-S	1

各成分の含有率は質量％表示

【0044】本発明においては、これらのポリマーバインダーとしては（ラテックスの場合は固形分量で）、銀量に対して4分の1から10倍の量、銀の付き量が2.0g/m<sup>2</sup>の場合、ポリマーの付き量は0.5～20g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。また、更に好ましくは銀の付き量の2分の1から7倍量、銀の付き量が2.0g/m<sup>2</sup>なら、1.0～14g/m<sup>2</sup>である。銀付き量の4分の1以下では、銀色調が大幅に劣化し、使用に耐えない場合があるし、銀の付き量の10倍以上では、軟調になり使用に耐えなくなる場合がある。

【0045】熱現像感光材料のバインダーは、ハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤を始めとする熱現像感光材料の各成分の反応するサイトを与えるものであり、ハロゲン化銀の酸化還元反応が適正に進む必要がある。又、本発明の耐拡散化ポリハロメタン化合物や吸着基を有するポリハロメタン化合物は揮発や蒸発を抑えるため、装置内のよごれを低減する等の効果も有する。

【0046】以下熱現像感光材料に用いられるその他の成分について説明する。本発明に使用する有機銀塩の金属塩の有機酸としては、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミチン酸などの脂肪酸類などが挙げられる。

【0047】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。この様に予め調製した後、本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することが出来る。この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば感光性ハロゲ

ン化銀を調製するときの保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同3,706,565号、同3,713,833号、同3,748,143号、英国特許第1,362,970号に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することが出来る。

【0048】ハロゲン化銀は高い感光性材料として機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為、また良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましい。平均粒子サイズで0.1μm以下、好ましくは0.01～0.1μm、特に0.02～0.08μmが好ましい。又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体の謂ゆる正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。又、ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0049】ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述の有機銀塩の総量に対し50%以下好ましくは0.1～25%、更に好ましくは0.1～15%である。

【0050】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、又、英国特許第1,447,454号に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存

させ、これに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とはほぼ同時に生成させることが出来る。

【0051】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は、有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは、有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは、次のごとき簡単な試験で判別する事が出来る。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し、必要ならば加熱した後にX線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同3,457,075号、同4,003,749号、英国特許第1,498,956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説されている。

【0052】これらのハロゲン化銀形成成分は、有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は有機銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モルである。ハロゲン化銀形成成分は上記の範囲で2種以上併用されてもよい。上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は、作製の目的にあわせ適宜設定する事が出来るが、通常、反応温度は-20~70℃、その反応時間は0.1秒~72時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。この反応は、また後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は有機銀塩1質量部当たり0.01~100質量部、好ましくは0.1~10質量部である。

【0053】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第4,036,650号、英国特許第1,518,850号、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号に記載されている。又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第3,980,482号に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0054】又、これらの感光性ハロゲン化銀には、照度不軌や階調調整の為に元素周期律表の6族から11族に属する金属、例えばRh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン、その錯体又は錯イオンを含有させることが出来る。これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位錯体イオンが好ましい。配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。

【0055】これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。過度の添加量は感度の低下や軟調、最高濃度の低下を引き起こすので好ましくない。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0056】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブしてある

別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0057】本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のために、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の全バインダーに対し、質量比で0.5～30%含有することが好ましい。

【0058】また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、熱現像感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも、熱現像感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、質量比で0.5～40%含有することが好ましい。

【0059】用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330、158号等に記載のシリカ、仏国特許第1、296、995号等に記載のガラス粉、英国特許第1、173、181号等に記載のアルカリ土類金属、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2、322、037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625、451号や英国特許第981、198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330、158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3、079、257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3、022、169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。マット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。用いられるマット剤は、平均粒径が0.5～10 $\mu$ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0 $\mu$ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

【0060】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値) $\times$ 100これらのマット剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは支持体から見て最も外側の層である。マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布す

る方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。マット剤の添加量は、マット粒子の大きさによりヘイズの問題にならないレベルで適宜決定することができるが、0.01mg/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>で使用するのがよい。過度の添加は、ヘイズが問題となる。

【0061】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、触媒活性量のハロゲン化銀、還元剤、及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を、通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80～140℃)に加熱されることで現像される。加熱することによって有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0062】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、この上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。

【0063】又、感光層に通過する光の量又は波長分布を制御するために、感光層と同じ側にフィルター染料層および/又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成してもよいし、感光性層に染料又は顔料を含ませてもよい。

【0064】本発明の熱現像感光材料中には、カブリ防止剤が含まれてよい。有効なカブリ防止剤として、例えば米国特許第3、589、903号などで知られている水銀化合物は環境的に好ましくない。そのため非水銀カブリ防止剤の検討が古くから行われてきた。非水銀カブリ防止剤としては、例えば米国特許第4、546、075号、同4、452、885号及び特開昭59-57234号に開示されている様なカブリ防止剤が好ましい。好ましいカブリ防止剤の例としては特開平9-90550号段落番号〔0062〕～〔0063〕に記載されている化合物である。さらに、その他の好適なカブリ防止剤は米国特許第5、028、523号、欧州特許第600、587号、同605、981号、同631、176号に開示されている。

【0065】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許

第4,639,414号、同4,740,455号、同4,741,966号、第4,751,175号、同4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0066】本発明に使用される有用な増感色素は、例えばResearch Disclosure17643IV-A項(1978年12月p.23)、同18431X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0067】本発明では、熱現像感光材料中に、必要に応じて増感剤、有機または無機の填料、界面活性剤、ステイン防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐水化剤、分散剤、安定化剤、可塑剤、被覆助剤、消泡剤、蛍光染料、高級脂肪酸の金属塩などを添加してもよい。

【0068】感光層は複数層にしてもよく、又階調の調節のために感度を高感度層/低感度層又は低感度層/高感度層にしてもよい。各種の添加剤は感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加してもよい。

【0069】支持体としては、紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルムなどの支持体が可能であり、またこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いてよい。

【0070】塗布液は以下のようにして得ることが出来る。本発明のポリハロメタン化合物をバインダーと共に分散した分散液と、有機銀塩と、ハロゲン化銀および現像剤とをバインダーと共に分散した分散液と、更に必要な添加剤をバインダーと共に分散した分散液乃至溶解液を混合して塗布液が得られる。この塗布液を支持体上に塗布して、乾燥させると熱現像感光材料を得ることが出来る。使用する塗布の方式は、スライドホッパー式、ワイヤーバー方式、ロールコーター方式、減圧押し出し方式等各種の方式を適宜選択できる。

【0071】本発明において、例えばバインダーとしてラテックス或いはバインダーの水溶液を用いて水系塗布を行う場合、水系塗布方式とは、塗布液の調製において、塗布液組成の水分に対する有機溶媒の比率が0%以上、40%以下を意味し、好ましくは20%以下、更に10%以下、最も好ましくは5%以下である塗布液を使用することを意味している。この様な水系塗布液を塗布するに当たり、本発明のポリハロメタン化合物は、前述したように塗布停滞時におけるカブリ進行に導く反応が大幅に抑制されるので、熱現像感光材料の感度、カブ

リ、保存安定性等を改善できる。

【0072】本発明の熱現像感光材料において、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いることが好ましい。ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上、88度以下、より好ましくは60度以上、86度以下、更に好ましくは65度以上、84度以下、最も好ましくは70度以上、82度以下であることをいう。

【0073】レーザー光が熱現像感光材料を走査する時の感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。これはスポット径が小さい方が、レーザー入射角度の直角からのずらし角度を減らせる点で好ましい。尚、ビームスポット直径の下限は10 $\mu$ mである。この様なレーザー走査露光を行うことにより、干涉縞様のムラの発生等のような反射光に係わる画質劣化を減じることができる。

【0074】また、本発明における露光は、縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザー光に比べて干涉縞様のムラの派生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する高周波重量をかけるなどの方法が良い。尚、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0075】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0076】実施例1

〔下引済み写真用支持体の作製〕

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175 $\mu$ mの、光学濃度で0.170(コニカ株式会社製デンストメータPDA-65にて測定)に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになるように塗設し乾燥させて下引層B-1とした。

【0077】

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート(30質量%)

t-ブチルアクリレート(20質量%)

スチレン(25質量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25質量%) の共重合体ラテックス液 (固形分30%)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.8 g
水で1 Lに仕上げる	
《下引塗布液 b-1》	
ブチルアクリレート (40質量%) スチレン (20質量%) グリシジルアクリレート (40質量%) の共重合体ラテックス液 (固形分30%)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.8 g
水で1 Lに仕上げる	

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、 $8\text{ W/m}^2$  分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  になる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上に

は下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

【0078】

《下引上層塗布液 a-2》	
ゼラチン	$0.4\text{ g/m}^2$ になる質量
シリカ粒子 (平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ )	0.1 g
水で1 Lに仕上げる	
《下引上層塗布液 b-2》	
スチレンブタジエン共重合ラテックス液 (固形分20%)	80 g
ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)	6 g
水で1 Lに仕上げる	

(感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製) 水  $900\text{ ml}$  中に、イナートゼラチン  $7.5\text{ g}$  及び臭化カリウム  $10\text{ mg}$  を溶解して温度  $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}$  を  $3.0$  に合わせた後、硝酸銀  $74\text{ g}$  を含む水溶液  $370\text{ ml}$  とこれと当量の  $(98/2)$  のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液  $370\text{ ml}$  を、 $\text{pAg}$   $7.7$  に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン  $0.3\text{ g}$  を添加し  $\text{NaOH}$  で  $\text{pH}$  を  $5.0$  に調整して平均粒子サイズ  $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子サイズの変動係数  $8\%$ 、 $[100]$  面比率  $87\%$  の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール  $0.1\text{ g}$  を加え、 $\text{pH}$   $5.9$ 、 $\text{pAg}$   $7.5$  に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

【0079】(粉末有機銀塩 A の調製)  $4720\text{ ml}$  の純水にベヘン酸  $111.4\text{ g}$ 、アラキジン酸  $83.8\text{ g}$ 、ステアリン酸  $54.9\text{ g}$  を  $80^\circ\text{C}$  で溶解した。次に高速で攪拌しながら  $1.5\text{ M}$  の水酸化ナトリウム水溶液

$540.2\text{ ml}$  を添加し十分に攪拌した。次に、濃硝酸  $6.9\text{ ml}$  を加えた後  $55^\circ\text{C}$  に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を  $55^\circ\text{C}$  に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤 A (銀  $0.038\text{ mol}$  を含む) と純水  $450\text{ ml}$  を添加し5分間攪拌した。次に  $1\text{ M}$  の硝酸銀溶液  $760.6\text{ ml}$  を2分間かけて添加し、さらに20分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が  $2\text{ }\mu\text{S/cm}$  になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、所定の濃度まで水を加えて仕上げた。

【0080】(感光層塗布液の調製) 上記で下引きを施した支持体上に以下の各層を順次形成し、試料を作製した。尚、乾燥は各々  $75^\circ\text{C}$ 、1分間で行った。

【0081】感光層面側塗布

感光層の調製は、以下の組成物の水分散体を水に加えて塗布液を調製した。銀量として  $1.2\text{ g/m}^2$  なる量のハロゲン化銀と有機銀塩の調製液をポリマーバインダーと混合した。

【0082】

バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA205 クラレ (株) 製)	
	$5.6\text{ g/m}^2$
増感色素 A	$2\text{ mg/m}^2$
カブリ防止剤 1: ビリジニウムヒドロプロミドパープロミド	
	$0.3\text{ mg/m}^2$
カブリ防止剤 2: イソチアゾロン	$1.2\text{ mg/m}^2$
カブリ防止剤 3: 5-メチル-2-メチルチオベンズイミダゾール	
	$120\text{ mg/m}^2$

ポリハロメタン化合物 (表2に記載)  $2.2 \times 10^{-4}$  モル/  $m^2$

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -  
3, 5, 5-トリメチルヘキサン)  $3.3 \text{ mmol} / m^2$

表面保護層: 以下の組成物の水溶液又は、水分散体を水 塗布乾燥した。

に加えて調製した塗布液を、以下の付き量になるように 【0083】

イナートゼラチン  $1.2 \text{ g} / m^2$

4-メチルフタル酸  $0.72 \text{ g} / m^2$

テトラクロロフタル酸  $0.22 \text{ g} / m^2$

テトラクロロフタル酸無水物  $0.5 \text{ g} / m^2$

シリカマト剤 (平均粒径  $5 \mu\text{m}$ )  $0.5 \text{ g} / m^2$

1, 2- (ビスビニルスルホンアセトアミド) エタン  $0.3 \text{ g} / m^2$

ポリハロメタン化合物 (表2に記載)  $1.1 \times 10^{-4}$  モル/  $m^2$

保護層と感光層に添加するポリハロメタン化合物は同一 えて調製した塗布液を、以下の付き量となるように塗布乾燥した。

【0084】バック層面塗布 【0085】

バック層: 以下の組成物の水溶液又は水分散体を水に加

ポリビニルアルコール (PVA205: クラレ (株) 製)  $2.0 \text{ g} / m^2$

染料C  $70 \text{ mg} / m^2$

バック層保護膜

イナートゼラチン  $0.8 \text{ g} / m^2$

マト剤 (PMMA: 平均粒径  $3 \mu\text{m}$ )  $0.02 \text{ g} / m^2$

界面活性剤 (N-アロピルオクチルスルホンアミド酢酸)

$0.02 \text{ g} / m^2$

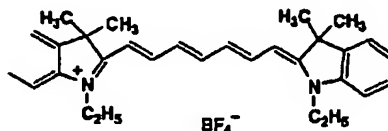
1, 2- (ビスビニルスルホンアミド) エタン  $0.02 \text{ g} / m^2$

【0086】 【化11】

増感色素A



染料C



【0087】《写真性能の評価》露光および現像の条件は、熱現像感光材料を  $780 \text{ nm}$  の半導体レーザーを有するレーザー感光計で露光し、次いで熱ドラムを用いて  $120^\circ\text{C}$  で8秒間熱現像処理した。その際、露光及び現像は  $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  に調湿した部屋で行った。得られた画像の感度とカブリを自動濃度計により評価を行った。感度はカブリより  $0.3$  高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価した。カブリの測定は、未露光の試料を熱現像し、濃度を測定した。コントラストは、濃度  $1.5$  を与える写真特性曲線上の接線の傾きから算出した。

【0088】最高濃度の測定は、濃度  $1.5$  を与える露

光量の  $10$  倍の露光量を与えた点の濃度を測定した。プリントアウト性能の評価は、塗布乾燥された熱現像材料の試料を  $23^\circ\text{C}$ 、湿度  $50\%$  の部屋で塗布後3日間保存した後に露光現像し、得られた現像済み試料を2つに分け、一方は  $60 \text{ W}$  昼光色蛍光灯による  $400$  ルクスのライトテーブル上に6時間放置しプリントアウトしてくるカブリ値を求め、もう一方の暗室に保存した試料のカブリとの差を求めた。カブリの差が少ない程プリントアウト適正があることを示す。

【0089】耐湿性の試験は、塗布乾燥された熱現像材料の試料を  $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の部屋に3日間保存した後、試料を2つに分け、一方を  $45^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $8$



0%の部屋に3日保存(高温保存試料)し、一方はそのまま23℃、相対湿度50%の部屋に保存した(常温試料)。保存された2つの試料を露光現像し、カブリの差およびコントラストの変化を求めた。カブリの差およびコントラストの差が少ない程耐湿性があることを示す。

比較に使用した化合物は特開平6-340611号の実施例の表1の安定剤4であり、構造は $C_8F_{17}CB_2S$   
 $O_2CB_3$ である。結果を表2に示した。

【0090】

【表2】

実験 番号	ポリハロメタン 化合物	基の 性質	フッ素 原子	写真性能					耐湿性能		備 考
				感度	カブリ	Dmax	コントラスト	プリント アウト性能	カブリ差	コントラスト差	
101	比較	—	無し	100	0.15	3.1	3.1	0.029	0.05	0.12	比 較
102	1	耐拡散	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.018	0.02	0.01	本発明
103	3	耐拡散	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.018	0.02	0.01	本発明
104	7	吸着基	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.02	0.01	本発明
105	12	耐拡散	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.018	0.02	0.01	本発明
106	15	吸着性	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.02	0.01	本発明
107	20	耐拡散	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.018	0.02	0.01	本発明
108	25	吸着性	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.02	0.01	本発明
109	28	耐拡散	有り	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.02	0.01	本発明
110	31	吸着性	無し	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.02	0.01	本発明
111	32	耐拡散	無し	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.02	0.01	本発明
112	33	耐拡散	無し	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.02	0.01	本発明

【0091】表2より本発明のポリハロメタン化合物を用いると、現像後のプリントアウトが抑制されることがわかる。特に吸着性基や耐拡散性基、或いは脂肪族基にフッ素原子を導入すると良い結果を与えていることがわかる。表2記載の吸着性の確認は、pAg6のプロパノールと水1:1の25℃水溶液中でハロゲン化銀粒子の表面積の5%以上吸着することをマトリックス支援質量スペクトル計で確認した。

【0092】実施例2

実施例1と同様に熱現像感光材料を作製したが、ここでは保護層の調製時に燐を18ppmドープした平均粒子

径20nmの酸化錫微粒子を100mg/m<sup>2</sup>、カルナバワックスを78mg/m<sup>2</sup>、または一般式(3)で示される化合物を $1.6 \times 10^{-4}$ mol/m<sup>2</sup>添加して試料を作製した。得られた試料の耐傷性を調べた。

【0093】耐傷性の評価は、深さ3μmの凹凸のあるローラーで5kPaの加重を掛けながら試料を擦過して傷のレベルを目視評価した。傷のないレベルを5、傷が最も多いレベルを1とし、中程度で、実用的に問題ないレベルを3として評価した結果を表3に示す。

【0094】

【表3】

実験 番号	ポリハロメタン 化合物	一般式(3)で 示される化合物	カルバ ナワックス	酸化錫	プリントアウト性能	耐傷性	備 考
201	比較	無し	無し	無し	0.029	2	比 較
202	3	無し	無し	無し	0.018	3	本発明
203	3	3-3	無し	無し	0.018	3.5	本発明
204	3	無し	有り	無し	0.018	3.5	本発明
205	3	無し	無し	有り	0.018	3.5	本発明
206	3	3-3	無し	有り	0.018	5	本発明
207	3	3-4	無し	有り	0.018	5	本発明
208	6	3-7	無し	有り	0.018	5	本発明
209	12	3-10	無し	有り	0.018	5	本発明
210	16	3-13	無し	有り	0.018	5	本発明
211	23	3-22	無し	有り	0.018	5	本発明
212	35	無し	有り	無し	0.018	4	本発明
213	36	無し	有り	無し	0.018	4	本発明
214	37	3-3	有り	有り	0.018	5	本発明

【0095】実施例2の結果から、本発明の化合物およびワックス、金属酸化物、または一般式(3)で示される化合物を使用するとプリントアウト性および耐傷性が向上することがわかる。

【0096】実施例3

実施例1と同様に試料を作製したが、ここでは感光層に

使用したポリビニルアルコールの代わりに、水分散性疎水性ラテックス(表1記載)を使用し、表面保護層ではイナートゼラチンの代わりにカルボキシアセチルセルロースを使用した。得られた試料の写真性能を実施例1と同様に評価した。得られた結果を表4に示す。

【0097】

【表4】

実験番号	ポリハロメタン化合物	ラテックス	プリントアウト性能	耐湿性能		備 考
				カブリ差	コントラスト差	
301	比較	無し	0.029	0.05	0.12	比 較
302	比較	L3	0.016	0.015	0.08	本発明
303	35	L5	0.016	0.015	0.08	本発明
304	35	L7	0.016	0.015	0.08	本発明
305	35	L9	0.016	0.015	0.08	本発明
306	35	L12	0.016	0.015	0.08	本発明
307	35	L14	0.016	0.015	0.08	本発明
308	35	L16	0.016	0.015	0.06	本発明
309	35	L18	0.016	0.015	0.08	本発明
310	37	L4	0.016	0.015	0.08	本発明
311	37	L6	0.016	0.015	0.07	本発明
312	37	L10	0.016	0.015	0.08	本発明
313	37	L15	0.016	0.015	0.08	本発明
314	37	L17	0.016	0.015	0.06	本発明
315	37	L20	0.016	0.015	0.08	本発明

【0098】表4より本発明のポリハロメタン化合物およびラテックスを用いると、現像後のプリントアウトが抑制されることが及び耐湿性に優れることがわかる。

#### 【0099】実施例4

実施例1と同様に試料を作製したが、ここでは感光層側のバインダーを下記処方記載の化合物に置換して溶剤系で塗布を行った。感光層側の処方を下記に示す。

バインダーとしてポリビニルブチラール PVB-1 5.6 g/m<sup>2</sup>  
 増感色素A 2 mg/m<sup>2</sup>  
 カブリ防止剤1：ピリジニウムヒドロプロミドパープロミド 0.3 mg/m<sup>2</sup>  
 カブリ防止剤2：イソチアゾロン 1.2 mg/m<sup>2</sup>  
 カブリ防止剤3：5-メチル-2-メチルチオベンズイミダゾール 120 mg/m<sup>2</sup>  
 ポリハロメタン化合物（表5に記載） 2.2 × 10<sup>-4</sup> モル/m<sup>2</sup>  
 現像剤（1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン） 3.3 mmol/m<sup>2</sup>

#### 【0100】感光層側塗布

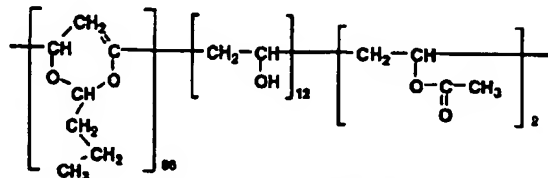
感光層の調製は以下の組成物をメチルエチルケトンに溶解した塗布液を調製した。銀量として1.3 g/m<sup>2</sup>なる量のハロゲン化銀と有機銀塩の調製液をポリマーバインダーと混合した。

#### 【0101】

#### 【0102】

PVB-1

#### 【化12】



【0103】表面保護層：以下の組成物をメチルエチルケトンに溶解させた塗布液を、以下の付き量になるよう

に塗布乾燥した。

#### 【0104】

カルボキシアセチルセルロース 1.2 g/m<sup>2</sup>  
 4-メチルフタル酸 0.72 g/m<sup>2</sup>  
 テトラクロロフタル酸 0.22 g/m<sup>2</sup>  
 テトラクロロフタル酸無水物 0.5 g/m<sup>2</sup>  
 シリカマット剤（平均粒径5 μm） 0.5 g/m<sup>2</sup>  
 ヘキサメチレンジイソシアナート 0.3 g/m<sup>2</sup>

ポリハロメタン化合物（感光層と同一種で表5に記載）

$$1.2 \times 10^{-4} / \text{m}^2$$

性能評価は実施例1と同様に行った。結果を表5に示す。

【0105】

【表5】

実験 番号	ポリハロメタン 化合物	写真性能					耐湿性能		備 考
		感度	カブリ	D <sub>max</sub>	コントラスト	プリントアウト性能	カブリ	コントラスト	
401	比較	100	0.15	3.1	3.1	0.028	0.04	0.12	比 較
402	1	102	0.12	3.4	3.5	0.017	0.01	0.01	本発明
403	3	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.01	0.01	本発明
404	7	103	0.12	3.4	3.5	0.015	0.01	0.01	本発明
405	12	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.01	0.01	本発明
406	15	103	0.12	3.4	3.5	0.015	0.01	0.01	本発明
407	20	103	0.12	3.4	3.5	0.017	0.01	0.01	本発明
408	25	103	0.12	3.4	3.5	0.015	0.01	0.01	本発明
409	28	103	0.12	3.4	3.5	0.015	0.01	0.01	本発明
410	31	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.01	0.01	本発明
411	32	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.01	0.01	本発明
412	33	103	0.12	3.4	3.5	0.016	0.01	0.01	本発明

【0106】表5よりセルロース系およびポリビニルブチラール系バインダーを使用する溶媒系塗布においても、本発明の化合物を使用すると耐湿性およびプリントアウト適正に優れていることがわかる。

【0107】

【発明の効果】本発明によって、感度、カブリ、最高濃度、コントラストなどの写真性能に優れ、高湿度下での保存安定性がよく、また現像後のプリントアウト性能に優れた熱現像感光材料を提供することができた。